Cu/Sn-52In/Cu 微焊点液-固电迁移行为研究

张志杰[1] 黄明亮[2]

1 江苏科技大学材料科学与工程学院 镇江 212003

2 大连理工大学材料科学与工程学院 大连 116024

摘 要 采用同步辐射实时成像技术对比研究了 Cu/Sn-52In/Cu 微焊点在 120 ℃、180 ℃，2×10^4 A/cm^2 条件下液-固电迁移过程中 In、Sn 和 Cu 原子的扩散迁移行为及其对界面反应的影响。由于没有背应力，液-固电迁移条件下 Sn-52In 焊点中 In 原子的有效电荷数 Z^* 为负值是其定向扩散迁移至阳极的物理本质，这与 Sn-52In 焊点固-固电迁移条件下背应力驱使 In 原子迁移至阴极的机理不同。基于液态金属焓随温度的变化关系，修正了计算液态金属有效电荷数 Z^* 的理论模型，计算获得 In 原子在 120 ℃和 180 ℃下的 Z^* 分别为-2.30 和-1.14，为电迁移方向提供了判断依据。液-固电迁移过程中 In 和 Cu 原子同时由阴极扩散至阳极并参与界面反应使得界面金属间化合物(intermetallic compounds，IMC)生长表现为“极性效应”，即阳极界面 IMC 持续生长变厚，并且厚于阴极界面 IMC，温度越高界面 IMC 的“极性效应”越显著。液-固电迁移过程中阴极 Cu 基体的溶解与时间呈现抛物线关系，温度越高阴极 Cu 的溶解速率越快。

关键词 电迁移，Sn-52In 微焊点，有效电荷数 Z^*，界面反应，金属间化合物

中图分类号 TG115 **文章编号** 0412—1961(2017)00-0000-00

Liquid-Solid Electromigration Behavior of Cu/Sn-52In/Cu Micro-Interconnect

ZHANG Zhijie[1], HUANG Mingliang[2]

1 School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China

2 School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

Correspondent: HUANG Mingliang, professor, Tel: (0411)84706595, E-Mail: huang@dlut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 51475072 and 51671046)

Manuscript received 2016-11-10, in revised form 2016-12-27

ABSTRACT Electromigration (EM), which describes the mass transport due to momentum exchange between conducting electrons and diffusing metal atoms under an applied electric field, has become a serious reliability issue in high-density packaging. With the increasing demands for miniaturization, liquid-solid (L-S) EM will pose a critical challenge to the reliability of solder interconnects. In this work, The interfacial reactions and diffusion behaviors of In, Sn and Cu atoms in Cu/Sn-52In/Cu interconnects during L-S EM under a current density of 2.0×10^4 A/cm^2 at 120 ℃ and 180 ℃ have been in situ studied using synchrotron radiation real-time imaging technology. During the L-S EM, since there was no back-stress, the In atoms directionally migrated toward the anode due to the negative effective charge number (Z^*) of In, which is different from the In atoms directionally migrated toward the cathode due to the back-stress induced by the preferential migration of the Sn atoms over the In atoms toward the anode during the S-S EM. Furthermore, a modified expression for calculating the effective charge number Z^* of liquid metals was proposed based on the enthalpy changes of melting process. The Z^* of In atoms was calculated to be -2.30 and -1.14 at 120 ℃ and 180 ℃, respectively, which was consistent with the migration behavior of In atoms. The model provides a theoretical basis for determining the direction of the EM. The polarity effect, evidenced by the IMC layer at the anode growing continuously grew while that at the cathode was restrained, was resulted from the directional migration of In and Cu atoms toward the anode during L-S EM, which was more significant at high temperature.

资助项目 国家自然科学基金项目 Nos. 51475072 和 51671046

收稿日期 2016-11-10 **定稿日期** 2016-12-27

作者简介 张志杰，女，1986 年生，讲师

通讯作者 黄明亮，huang@dlut.edu.cn，主要从事微电子封装的研究

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00499

The consumption of cathode Cu during L-S EM followed a parabolic relationship with the EM time, and the consumption rate was magnitude higher at high temperature. The migrations of the In atoms was discussed in terms of diffusion flux.

KEY WORDS electromigration, Sn-52In micro-interconnect, effective charge number Z^*, interfacial reaction, intermetallic compound

微型化、高性能、无铅化（绿色制造）是微电子封装制造的发展趋势。互连技术作为微电子封装制造的核心工艺，其焊点（凸点）尺寸目前已减小至微米尺度（微凸点，μ-bump）。微型化使焊点体积随直径减小呈 3 次方减小，而通过焊点的电流密度随直径减小呈 2 次方增加，将达到 10^4~10^6 A/cm^2[1,2]。因此，电迁移（electromigration，EM）已成为影响微电子产品的重要可靠性问题[3~5]。电迁移的物理本质是金属原子在静电场力（顺电场方向）和运动电子不断地撞击并发生动量传递而产生作用力（逆电场方向）的复合作用下发生的定向迁移，动力学上符合统计学规律[4]。目前，研究者普遍认为电迁移导致焊点的失效通常发生在焊点的阴极，其失效模式可以归纳为两类[4,6,7]：（1）阴极空洞扩展成裂缝，导致焊点发生断路失效；（2）阴极凸点下金属层(under bump metallizations，UBM)及电子入口处的金属引线溶解而导致焊点发生断路失效。

随着电迁移时间的增加，阴极界面会产生空洞并逐渐扩展至整个界面，接触面积的减小使得电流密度和电阻增大，产生大量的焦耳热，从而可能导致焊点发生熔化，但熔化后的凸点并不会立即失效，而是在表面张力及填充物的保护下继续保持其原来的形状，此时焊点仍处于导通状态，因此固-固（钎料为固态、基体为固态）电迁移转变为液-固（钎料为液态、基体为固态）电迁移。由于原子在液态钎料中的扩散速率比其在固态钎料中快几个数量级[8]，因此焊点的界面反应及失效模式也将显著不同。Lin 等[9]对 Cu/Sn-37Pb/Ni 倒装焊点在 166 ℃、4.0×10^4 A/cm^2 条件下的电迁移行为的原位观察发现：焊点经过 87 min 电迁移后，钎料发生熔化，Cu 基体消耗殆尽，阳极界面金属间化合物（intermetallic compounds，IMC）则非常厚，焊点发生断路失效。Liao 等[10]研究了 Cu/Sn-37Pb/Cu 焊点在 185 ℃、10^3~10^4 A/cm^2 条件下的液-固电迁移行为，发现 Pb 原子优先扩散至阳极并发生聚集，通过对富 Pb 相生长速率的测量，可计算得到液态 Sn-Pb 钎料中 Pb 原子的有效电荷数 Z^*为-2.70，Z^*的绝对值远小于固态纯 Pb 自扩散中 Z^*的绝对值（Z^*=-47）；Gu 等[11]发现在 125 ℃、3.0×10^3 A/cm^2 条件下，电流的焦耳热效应使 Sn-Bi 钎料发生熔化，当液态钎料通电一段时间后，在阳极界面附近的钎料中形成两层富 Bi 组织，两层富 Bi 组织之间则形成了大量的 Cu_6Sn_5 颗粒，而固-固电迁移过程中阳极附近仅有一层富 Bi 相，且阴极界面处的 IMC 要比阳极界面处的 IMC 厚；Huang 等[12~15]通过同步辐射实时成像技术对 Sn-9Zn 焊点的液-固电迁移行为的研究中观察到 Sn-Zn 焊点的“反极性效应”现象，这是由于 Zn 原子的有效电荷数在高温下变为+0.63；同时，Huang 等[16]研究了 Cu/Sn-3.5Ag/Cu 线性焊点在 255 ℃、6.3×10^3 A/cm^2 条件下的液-固电迁移行为，发现阴极的 Cu 基体会快速溶解，其溶解速率比相同温度下无电流液-固界面反应中溶解速率高一个数量级，溶解到液态钎料中的 Cu 原子在电子风力的作用下会快速扩散到阳极界面，并参与界面反应生成较厚的 Cu_6Sn_5 IMC 层。液-固电迁移条件下，基体的溶解速率明显加快，且液态钎料中原子的扩散行为将发生显著变化。因此，焊点液-固电迁移行为对焊点失效模式的分析具有重要的意义。

Sn-52In 钎料由于具有较低的熔点、良好的润湿性、优异的抗蠕变与疲劳性能，在表面贴装技术和低温领域有所应用，是一种重要的低温钎料。Daghfal 等[17]研究了 Cu/Sn-52In/Cu 焊点在 80 ℃、2.8×10^4 A/cm^2 条件下的固-固电迁移，发现 Sn 和 In 原子向相反的方向迁移，即 Sn 原子定向迁移至阳极而 In 原子迁移至阴极，最终导致两相分离。但是，目前 Sn-In 钎料的液-固电迁移行为尚不明确，因此，本工作利用同步辐射实时成像技术研究 Cu/Sn-52In/Cu 线性焊点的液-固电迁移行为，并分析 In 原子的扩散迁移行为。

1 实验方法

利用浸焊方法制备Cu/Sn-52In/Cu线性焊点。首先将2个Cu块的待焊面进行预磨抛光处理。为了在同步辐射下更清晰、准确地表征基体的溶解动力学，在预处理好的Cu块表面化学镀一层1 μm厚的Au层作为标记层，随后在Au层上再化学镀一层厚度为50 μm的Cu层作为基体。然后，将表面有Cu镀层的两个Cu块进行浸焊，Cu块之间的间距由直径200 μm的不锈钢丝精确控制。最后，在150 °C液态Sn-52In钎料合金的锡炉中

浸焊10 s。将钎焊后的试样线切割成线性焊点，并将其4个侧面预磨抛光制备成横截面尺寸为500 μm×100 μm的条状试样，如图1所示。

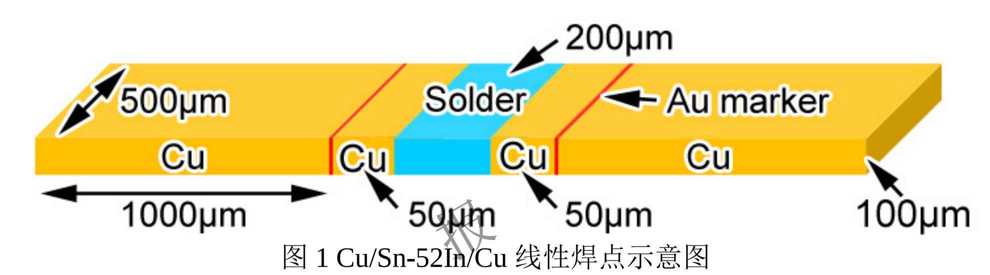


图 1 Cu/Sn-52In/Cu 线性焊点示意图

Fig.1 Schematic of the line-type Cu/Sn-52In/Cu solder interconnect

Cu/Sn-52In/Cu 焊点的液-固电迁移实验分别在(120 ± 5) °C 和(180 ± 5) °C 的加热炉中进行，电流密度均为(2.0×10^4) A/cm^2，通电时间均为 1 h。

利用上海同步辐射光源 BL13W1 线站实时原位观测焊点的液-固电迁移行为，CCD 的分辨率为 0.37 μm/pixel，曝光时间为 4 s/frame。电迁移试样经预磨、抛光与腐蚀后，采用 Zeiss Super 55 型扫描电子显微镜(SEM)和其附带的能谱分析仪(EDS)分别对焊点界面 IMC 的形貌及成分进行分析，利用 Auto CAD 软件对界面 IMC 层的厚度进行测量，每个界面取 3 个视场，每个视场测量 3 次取平均值。

2 实验结果

2.1 线性焊点初始微观组织

图 2 为初始 Cu/Sn-52In/Cu 焊点的显微组织 SEM 像。Cu 基体两侧的白线是作为标记的镀 Au 层。Sn-52In 钎料由亮色背景相和暗色的内嵌相组成，EDS 分析表明：亮色相是富 Sn（79.2%Sn，原子分数）的 γ 相（$InSn_4$），暗色相是富 In（73.9 % In）的 β 相（In_3Sn）。焊点两侧界面处均生成了 2 层 IMC：靠近 Cu 基体的 $Cu_2(In,Sn)$ 与靠近钎料的 $Cu(In,Sn)_2$，厚度分别为 2.73 μm 和 2.85 μm。

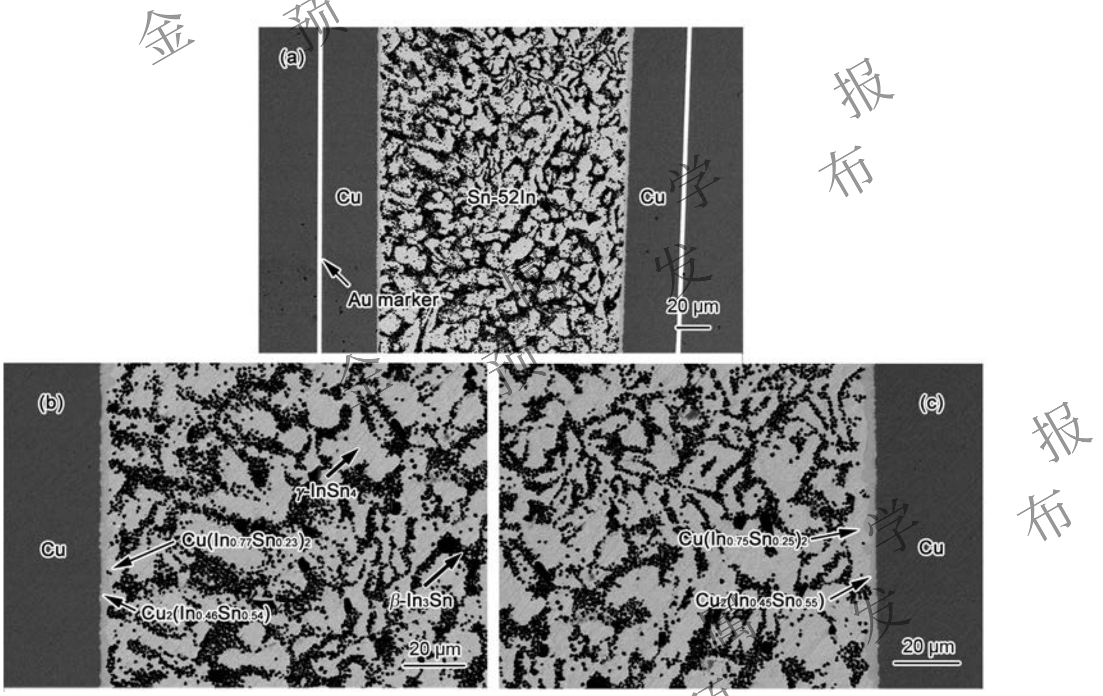


图2 初始Cu/Sn-52In/Cu焊点的显微组织

Fig.2 SEM images of an as-soldered Cu/Sn-52In/Cu interconnect

(a) macrograph, (b) Cu/Sn-52In interface and (c) Sn-52In/Cu interface

2.2 液-固电迁移过程中 Cu/Sn-52In/Cu 焊点的微观组织

2.2.1 120 ℃、2.0×10^4 A/cm^{2}条件下液-固电迁移

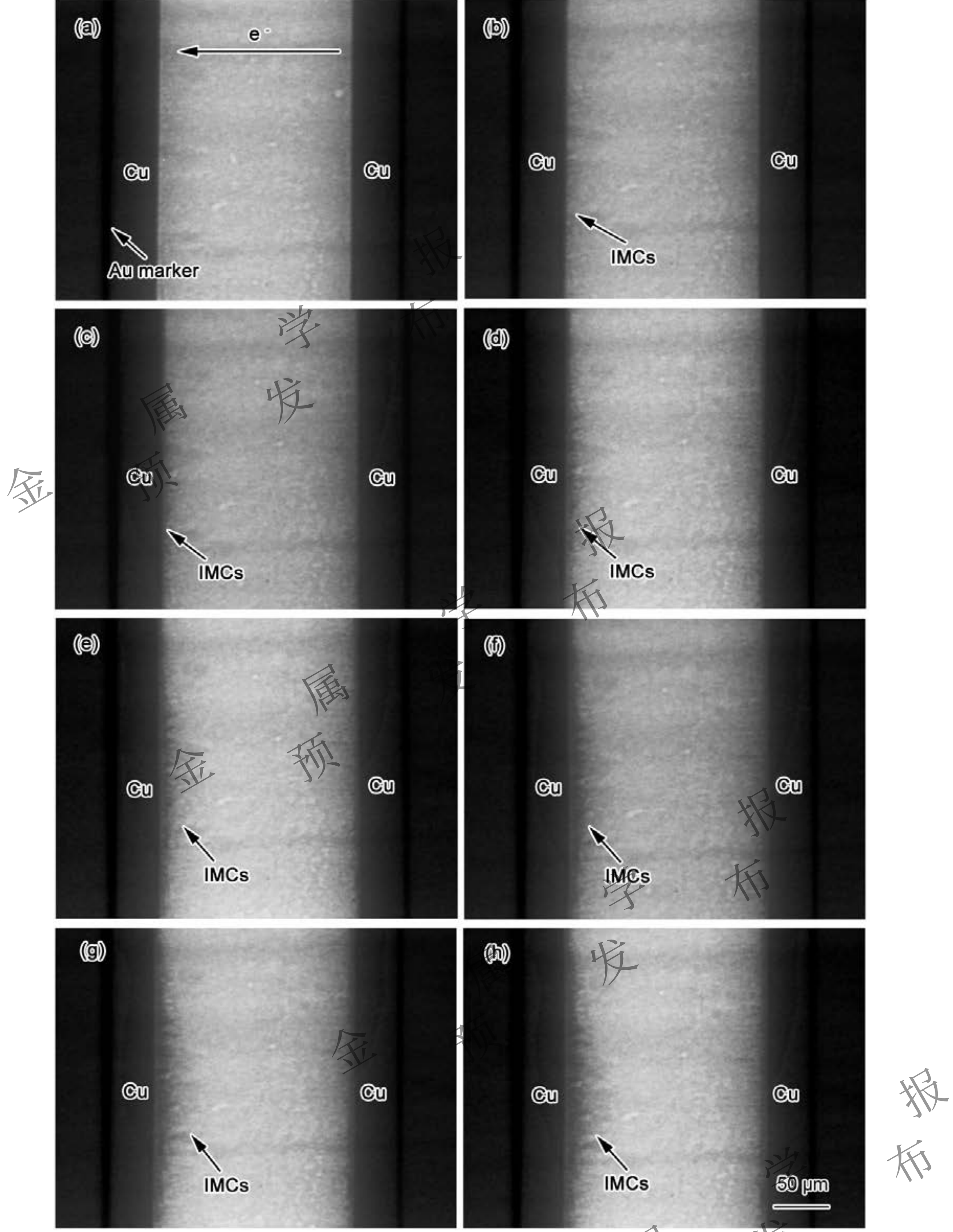


图3 Cu/Sn-52In/Cu焊点在120 ℃、2.0×10^4 A/cm^{2}条件下液-固电迁移过程中的同步辐射照片

Fig. 3 Synchrotron radiation images of the Cu/Sn-52In/Cu interconnect during L-S EM under 2.0×10^4 A/cm^2 at 120 ℃ for 0 min (a), 10 min (b), 20 min (c), 30 min (d), 40 min (e), 50 min (f), 60 min (g) and solidification (h) (L-S EM is liquid-solid electromigration, IMCs is intermetallic compouds)

图3为Cu/Sn-52In/Cu焊点在120 ℃、2.0×10^4 A/cm^{2}条件下液-固电迁移过程中的同步辐射照片。图中两侧的黑线是作为标记的镀Au层。液-固电迁移10 min后，阳极界面生成不规则形貌的杂草状IMC，而阴极界面没有观测到明显的IMC层(图3b)；随着反应时间的增加，阳极界面IMC厚度持续增加，而阴极界面逐渐生成一层连续的IMC (图3c~g)；图3h为焊点凝固后的照片，凝固后的焊点基本保持反应60 min (图3g)后焊点内部IMC的形貌与厚度。

图4为经120 ℃、2.0×10^4 A/cm^{2}液-固电迁移1 h后的Cu/Sn-52In/Cu焊点的SEM像。由图4可见，阳极界面IMC厚度大于阴极界面IMC；在阳极界面，生成两种类型IMC，EDS分析表明：靠近阳极Cu侧的暗色短棒状IMC为$Cu_2(In_{0.39}Sn_{0.61})$，包裹于其上的亮色IMC及散落的颗粒状IMC为$Cu(In_{0.74}Sn_{0.26})_2$；在阴极界面，同样生成两种类型IMC，暗色层状IMC为$Cu_2(In_{0.44}Sn_{0.56})$，其上的亮色IMC及散落的颗粒状IMC为$Cu(In_{0.71}Sn_{0.29})_2$。同时，阴极Cu基体发生溶解，钎料内部组织均匀没有出现富Sn和富In相分离的现象。

在120 ℃的电迁移过程中，焊点阳极界面IMC持续生长，而阴极界面IMC生长被抑制，导致阳极界面IMC厚度明显大于阴极界面IMC，即产生了“极性效应”。阴极Cu基体发生明显溶解。

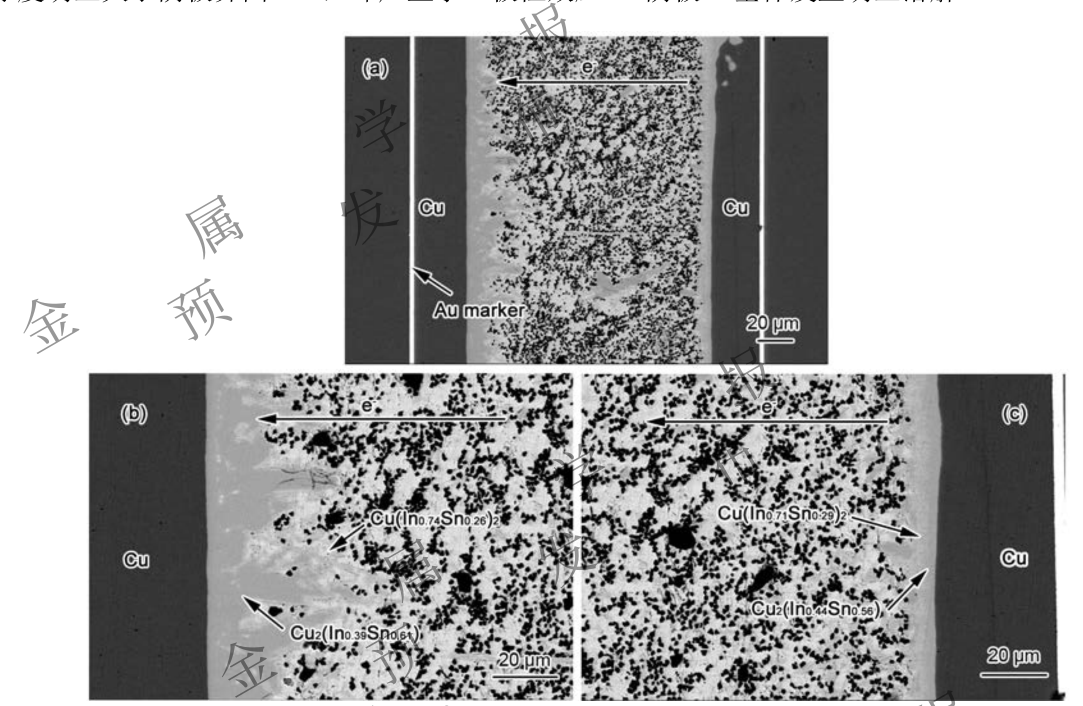


图4 120 ℃、2.0×10^4 A/cm^{2}液-固电迁移1 h后的Cu/Sn-52In/Cu焊点显微组织

Fig.4 SEM images of the Cu/Sn-52In/Cu interconnects after L-S EM under 2.0×10^4 A/cm^2 at 120 ℃ for 1 h

(a) whole interconnect, (b) anode interface, (c) cathode interface

2.2.2 180 ℃、2.0×10^4 A/cm^{2}条件下液-固电迁移

图5为Cu/Sn-52In/Cu焊点在180 ℃、2.0×10^4 A/cm^{2}条件下液-固电迁移过程中的同步辐射照片。液-固电迁移10 min后，阳极界面生成连续的层状IMC，厚度为14.98 μm，而阴极界面生成非常薄的层状IMC (图5b)；液-固电迁移20 min后，阳极界面层状IMC厚度增加到35.19 μm，而阴极界面层状IMC依然很薄，同时，阴极Cu基体消耗明显(图5c)；随着反应时间的增加，阳极界面层状IMC持续生长增厚至57.75 μm，阴极界面层状IMC始终很薄(图5g)；同时，阴极Cu基体消耗加速，而阳极Cu基体没有明显消耗。

图6为经180 ℃、2.0×10^4 A/cm^{2}液-固电迁移1 h后的Cu/Sn-52In/Cu焊点的SEM像，对应图5h。从图可知，阳极界面IMC厚度明显大于阴极界面IMC；在阳极界面只有一种类型IMC，EDS分析表明：较厚的层状IMC为$Cu_2(In_{0.41}Sn_{0.59})$；在阴极界面，较薄的层状IMC为$Cu_2(In_{0.44}Sn_{0.56})$；同时阴极Cu基体消耗明显，钎料内部也没有出现富Sn和富In相分离的现象。

与120 ℃条件下的结果不同，180 ℃条件下液-固电迁移过程中焊点两侧界面IMC类型均为一种，即$Cu_2(In,Sn)$。此外，IMC形貌也发生明显变化，由杂草状变为层状。因此，反应温度可以改变界面IMC的类型及形貌。

镀Au层作为参照物，定量测量了电迁移过程中阴极Cu基体的溶解。图7为Cu/Sn-52In/Cu焊点在不同温度条件下液-固电迁移后阴极Cu基体的溶解动力学曲线。可知：(1) 阴极Cu消耗与液-固电迁移时间呈抛物线关系；(2) 温度越高阴极Cu溶解速率越快。120 ℃时，由于阴极Cu界面生成连续致密的IMC层，减缓了阴极Cu的溶解，进而对其起到了保护作用，使得后期消耗减缓。180 ℃时，阴极Cu界面生成的IMC一直很薄，Cu原子会通过晶界快速扩散到界面，导致阴极Cu基体严重消耗[18]。

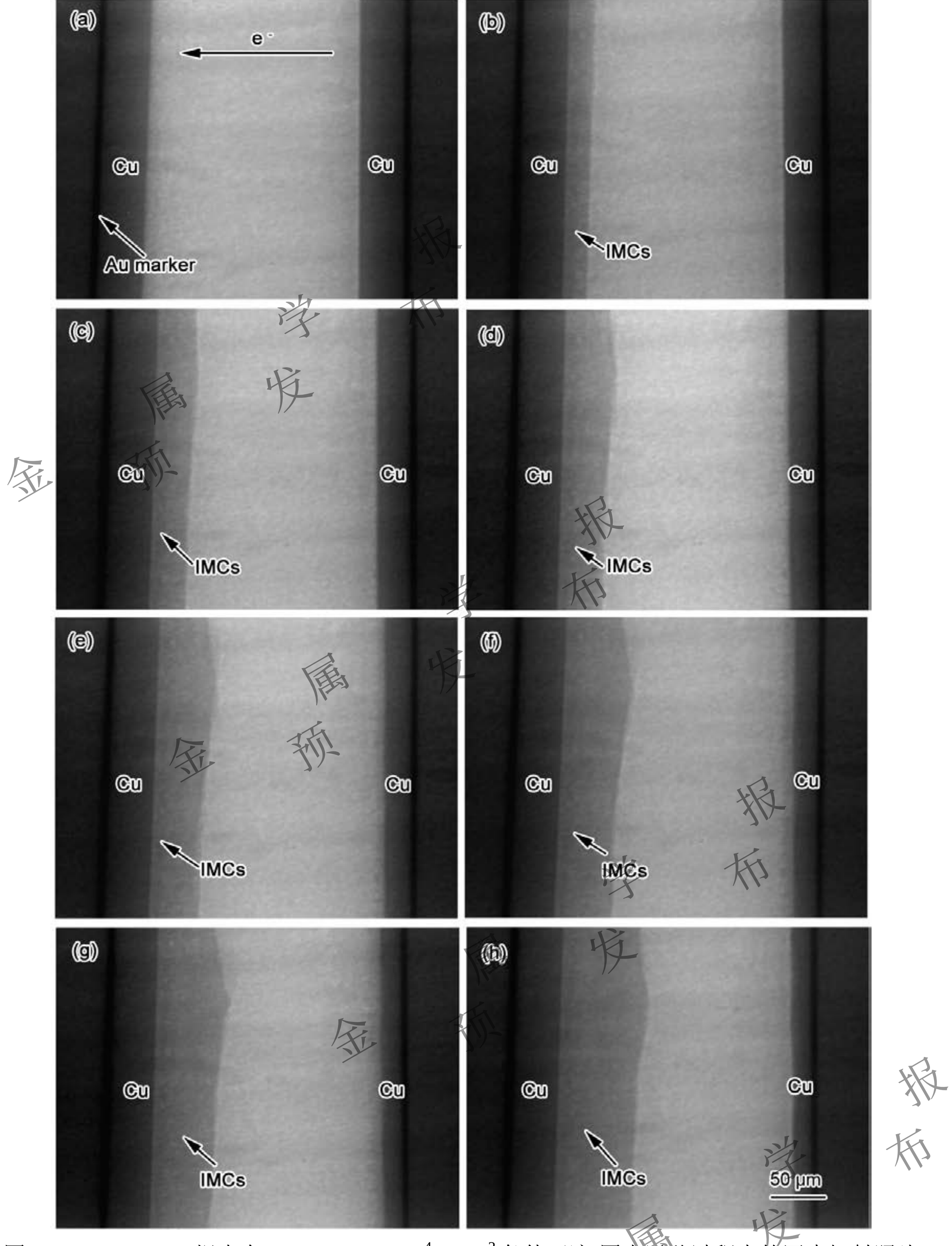


图 5 Cu/Sn-52In/Cu 焊点在 180 ℃、2.0×10^4 A/cm^2 条件下液-固电迁移过程中的同步辐射照片

Fig.5 Synchrotron radiation images of the Cu/Sn-52In/Cu interconnect during L-S EM under 2.0×10^4 A/cm^2 at 180 ℃ for 0 min (a), 10 min (b), 20 min (c), 30 min (d), 40 min (e), 50 min (f), 60 min (g) and solidification (h)

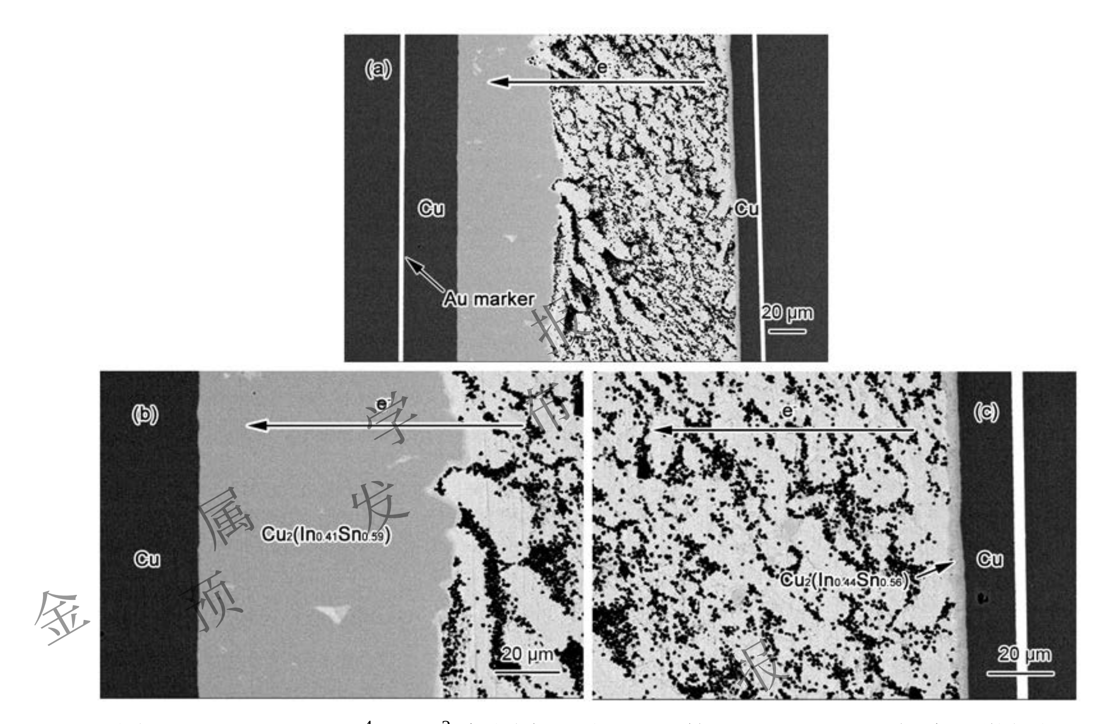


图 6 180 ℃、2.0×10^4 A/cm^2 液-固电迁移 1 h 后的 Cu/Sn-52In/Cu 焊点显微组织

Fig. 6 SEM images of the Cu/Sn-52In/Cu interconnects after L-S EM under 2.0×10^4 A/cm^2 at 180 ℃ for 1 h, (a) whole interconnect, (b) anode interface, (c) cathode interface

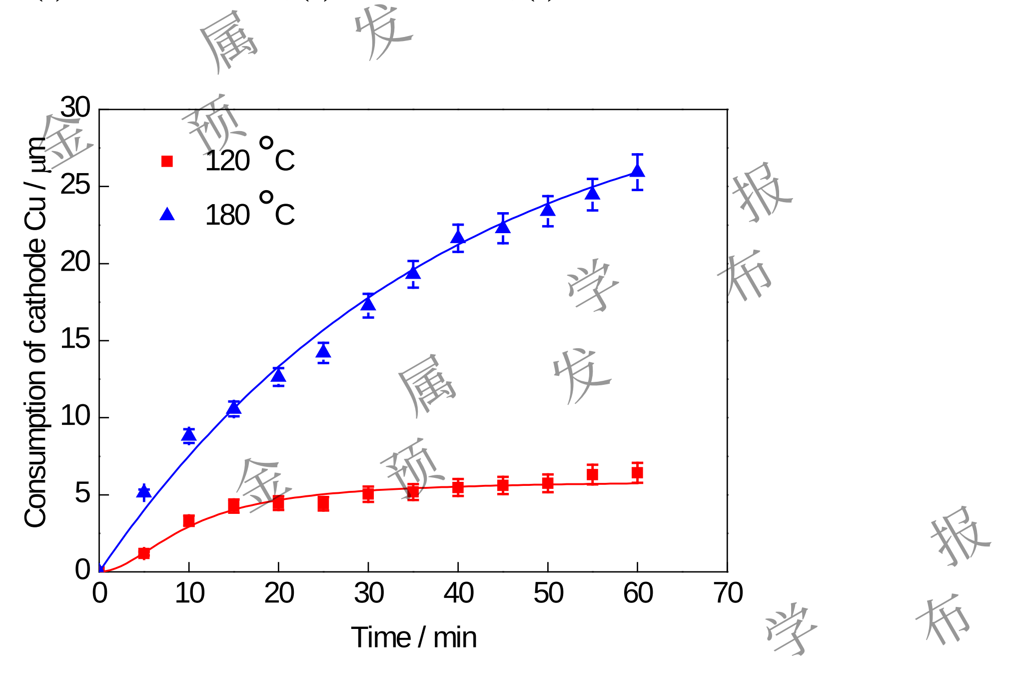


图 7 Cu/Sn-52In/Cu 焊点在 120 ℃和 180 ℃、2.0×10^4 A/cm^2 条件下电迁移过程中阴极 Cu 基体溶解动力学曲线

Fig. 7 Consumption kinetics of the cathode Cu in Cu/Sn-52In/Cu interconnects as a function of EM time under 2.0×10^4 A/cm^2 at 120 ℃ and 180 ℃

3 分析讨论

3.1 In 原子的扩散机制

Cu/Sn-52In/Cu焊点在固-固电迁移条件下，Sn和In原子向不同的方向扩散，导致钎料内两相分离[17]。而在液-固电迁移条件下没有出现富Sn和富In相分离的现象。

众所周知，当原子的Z^*为负值时，原子的扩散方向与电子相同，即由阴极迁移至阳极。In原子的Z^*为

-11.5[19]，在固-固电迁移过程中却表现为从阳极扩散至阴极，这与已有的理论相矛盾。这一现象可以用电迁移导致的背应力解释。考虑到背应力，稳态原子在固-固电迁移中的扩散通量J可以表示为[20,21]：

$$J = J_{chem} + J_{em} + J_{\sigma} = D\frac{\partial C}{\partial x} + C\frac{D}{\mathrm{k}T}(Z^{*}\mathrm{e}E - \Omega\frac{\partial \sigma}{\partial x}) \quad (1)$$

式中，C为原子浓度，D为扩散系数，k为Boltzmann常数，T为热力学温度，Ω为扩散原子的体积，σ为背应力，e为电子电荷值，E为电场强度，J_{chem}为化学势梯度引起的原子扩散通量，J_{em}为电迁移引起的原子扩散通量，J_{σ}为背应力梯度引起的原子扩散通量。

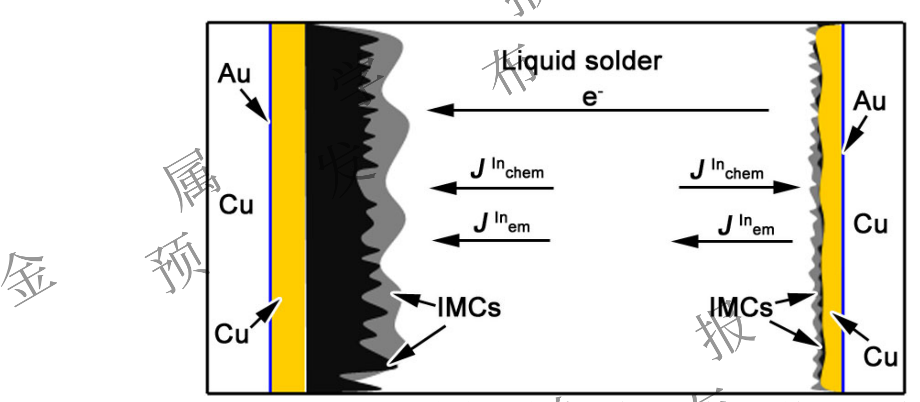


图 8 Cu/Sn-52In/Cu 焊点液-固电迁移过程 In 原子扩散通量示意图

Fig.8 Schematics of the In atomic fluxes in Cu/Sn-52In/Cu interconnects during L-S EM (J^{In}_{chem} and J^{In}_{em} are the In atomic fluxes induced by chemical potential gradient and EM, respectively)

Cu/Sn-52In/Cu焊点在固-固电迁移过程中，出现两相分离现象的原因是钎料中优先扩散至阳极的Sn原子聚集产生了指向阴极的背应力，是背应力的存在导致了In原子不断的向阴极扩散。但是，背应力是空位的定向迁移产生的，而液态钎料中原子的扩散速率比固体钎料中原子扩散速率大3-4个数量级[8]，在液态钎料中，即使有空位也会迅速被原子占据，故液态钎料中的背应力可以忽略不计。因此，在液-固电迁移过程中不考虑J_{σ}。在Cu/Sn-52In/Cu焊点的液-固电迁移过程中，需要引入另一种机制来解释In原子的定向扩散行为。

如图8所示，根据式(1)，在液-固电迁移条件下，In原子在阳极界面和阴极界面的扩散通量J^{In}_{anode}和$J^{In}_{cathode}$可分别表示为：

$$J^{In}_{anode} = J^{In}_{chem} + J^{In}_{em} \quad (2)$$

$$J^{In}_{cathode} = J^{In}_{chem} - J^{In}_{em} \quad (3)$$

式中，J^{In}_{em}和J^{In}_{chem}分别为电迁移和化学势梯度引起的In原子扩散通量。

联立式(2)和(3)可得：

$$J^{In}_{cathode} - J^{In}_{anode} = -2J^{In}_{em} = -2Z^{*}_{In}\mathrm{e}E \quad (4)$$

因为液-固电迁移过程中In原子定向迁移至阳极，则$J^{In}_{cathode} - J^{In}_{anode} < 0$，表明In原子的$Z^{*}$依然为负值。因此，由于液态钎料中没有背应力，In原子负的Z^{*}导致其在液-固电迁移过程中向阳极定向迁移。在Cu/In体系中，In是主要的扩散元素，所以In原子的扩散通量是界面Cu-In IMC生长的主要贡献者。随着In原子的定向扩散，Cu-In IMC层持续生长变厚，导致“极性效应”的产生，表现为阳极界面IMC持续生长变厚，而阴极界面IMC始终很薄。

3.2 In 原子有效电荷数计算

理论上，Tu[22]基于 Einstein 原子振动模型，首次给出计算固态金属有效电荷数 Z^{*} 模型：

$$Z^{*} = -Z_{el}\left[\frac{\Delta H_m}{\mathrm{k}T}\frac{\mathrm{m}_0}{\mathrm{m}^{*}} - 1\right] \quad (5)$$

式中，Z_{el}为原子本身的价电荷数，ΔH_m为原子扩散激活能，m_0为电子质量，m^{*}为有效电子质量。

Dutta 等[23]基于固态金属有效电荷数的计算模型，引入熔化潜热 ΔH_f 和原子在液态金属中的扩散激活能 $\Delta H_{m,l}$，提出计算液态纯金属有效电荷数 Z^*的模型：

$$Z^* = -Z_{el}\left[\frac{\Delta H_{m,l}}{\mathrm{k}T + \Delta H_f}\frac{\mathrm{m}_0}{\mathrm{m}^*} - 1\right] \tag{6}$$

但是，在 Dutta 等的模型中存在两点误区：第一，Einstein 原子振动模型只适用于固态金属原子，当 T=T_m时，尚可以采用上述模型，当 T>T_m时，将 T 的值代入熔点以上是一个错误的处理，考虑到金属熔化，原子近程有序远程无序，热运动加剧，存储能量更高，需要进一步修正；第二，$\mathrm{m}_0/\mathrm{m}^*$简化为 0.8，是一个不合理的假设，尚没有相关文献支持，该比值应该更接近于 1[22]。因此，有必要对 Dutta 等提出的计算液态金属有效电荷数 Z^*的模型进行修正。

金属处在熔点以上时，液态金属的焓应该修正为：

$$H = \mathrm{k}T_m + \Delta H_f + \int_{T_\mathrm{m}}^{T} C_p(l)dT \tag{7}$$

式中，T_m 为熔点温度，$C_p(l)$为液态金属的等压热容，则 Z^*可修正为：

$$Z^* = -Z_{el}\left[\frac{\Delta H_{m,l}}{\mathrm{k}T_m + \Delta H_f + \int_{T_\mathrm{m}}^{T} C_p(l)dT}\frac{\mathrm{m}_0}{\mathrm{m}^*} - 1\right] \tag{8}$$

对于 In 原子 $\Delta H_{m,l}$ 等于 1.93×10^{-20} J/atom[24]，ΔH_f 等于 8.3×10^{-21} J/atom[25]，$C_p(l)$等于 5.10×10^{-23} J/K·atom[26]，根据式(8)计算得到 120 ℃时 In 原子的 Z^*等于-2.30；180 ℃时等于-1.14。这进一步证实了在液态 Sn-52In 钎料中，In 原子的 Z^*为负值是其定向扩散至阳极的物理本质。此外，计算结果表明温度越高，原子的 Z^*绝对值越小，和 Smolin 等[27]关于 Z^*随温度的变化关系相吻合。再者，液态钎料中 In 原子 Z^*的绝对值较固态（-11.5）明显减小，类似的结果在 Zn 和 Pb 原子中也被发现[11,16]。

4 结论

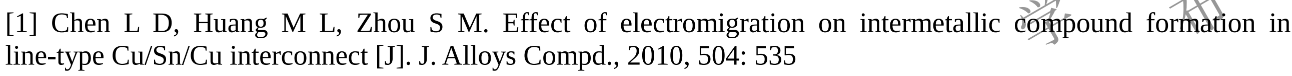
(1) 液-固电迁移条件下，由于没有背应力，Sn-52In焊点中In原子的有效电荷数Z^*为负值是其定向扩散迁移至阳极的物理本质。这与Sn-52In焊点固-固电迁移条件下背应力驱使In原子迁移至阴极的机理不同。

(2) 修正了计算液态金属有效电荷数Z^*的理论模型，计算获得In原子在120 °C和180 ℃下的有效电荷数Z^*分别为-2.30和-1.14，这也证明了有效电荷数Z^*随温度升高而减小的规律。该模型为明确原子的电迁移驱动力及方向提供了判断依据。

(3) 液-固电迁移条件下In和Cu原子同时由阴极扩散至阳极界面并参与界面反应，使得界面IMC表现为“极性效应”，温度越高界面IMC的“极性效应”越显著。随着温度的升高，界面IMC类型由初始的[Cu_2(In,Sn)+Cu$(In,Sn)_2$]转变为Cu_2(In,Sn)。

(4) 液-固电迁移过程中阴极 Cu 基体的溶解与时间呈抛物线关系，温度越高阴极 Cu 的溶解速率越快。

参考文献


[1] Chen L D, Huang M L, Zhou S M. Effect of electromigration on intermetallic compound formation in line-type Cu/Sn/Cu interconnect [J]. J. Alloys Compd., 2010, 504: 535

[2] Jung Y and Yu J. Electromigration induced kirkendall void growth in Sn-3.5Ag/Cu solder joints [J]. J. Appl. Phys., 2014, 115: 083708

[3] Huang M L, Zhou S M, Chen L D. Electromigration-induced interfacial reactions in Cu/Sn/electroless Ni-P solder interconnects [J]. J. Electron. Mater., 2012, 41: 730

[4] Chen C, Tong H M, Tu K N. Electromigration and thermomigration in Pb-free flip-chip solder joints [J]. Annu. Rev. Mater. Res., 2010, 40: 531

[5] Huang M L, Ye S, Zhao N. Current-induced interfacial reactions in Ni/Sn-3Ag-0.5Cu/Au/Pd(P)/Ni-P flip chip interconnect, Journal of Materials Research [J]. J. Mater. Res., 2011, 26: 3009

[6] Chen C, Liang S W. Electromigration issues in lead-free solder joints [J]. J. Mater. Sci. - Mater. Electron., 2007, 18: 259

[7] Yeh E C C, Choi W J, Tu K N. Current-crowding-induced electromigration failure in flip chip solder joints [J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 80: 580

[8] Cahoon J R. A modified "Hole" theory for solute impurity diffusion in liquid metals [J]. Metall. Mater. Trans. A, 1997, 28A: 583

[9] Hu Y C, Lin Y H, Kao C R, et al. Electromigration failure in flip chip solder joints due to rapid dissolution of copper [J]. J. Mater. Res., 2003, 18: 2544

[10] Liao C N, Chung C P, Chen W T. Electromigration-induced Pb segregation in eutectic Sn-Pb molten solder [J]. J. Mater. Res., 2005, 20: 355

[11] Gu X, Chan Y C. Electromigration in line-type Cu/Sn-Bi/Cu solder joints [J]. J. Electron. Mater., 2008, 37: 1721

[12] Huang M L, Zhou Q, Zhao N, et al. Reverse polarity effect and cross-solder interaction in Cu/Sn-9Zn/Ni interconnect during liquid-solid electromigration [J]. J. Mater. Sci., 2014, 49: 1755

[13] Huang M L, Zhou Q, Zhao N, et al. Abnormal diffusion behavior of Zn in Cu/Sn-9wt.% Zn/Cu interconnects during liquid-solid electromigration [J]. J Electron Mater, 2013, 42: 2975

[14] Huang M L, Zhang Z J, Zhao N, et al. A synchrotron radiation real-time in situ imaging study on the reverse polarity effect in Cu/Sn-9Zn/Cu interconnect during liquid-solid electromigration [J]. Scr. Mater., 2013, 68: 853

[15] Huang M L, Zhang Z J, Zhao N, et al. In situ study on reverse polarity effect in Cu/Sn-9Zn/Ni interconnect undergoing liquid-solid electromigration [J]. J. Alloys. Compd., 2015, 619: 667

[16] Huang J R, Tsai C M, Lin Y W, et al. Pronounced electromigration of Cu in molten Sn-based solders [J]. J. Mater. Res., 2008, 24: 250

[17] Daghfal J P, Shang J K. Current-induced phase partitioning in eutectic indium-tin Pb-free solder interconnect [J]. J. Electron. Mater., 2007, 36: 1372

[18] Dybkov V I. Growth kinetics of chemical compound layers [M]. Cambridge: Cambridge International Science, 2004: 28

[19] Ho P S, Kwok T. Electromigration in metals [J]. Rep. Prog. Phys., 1989, 52: 301

[20] Gan H, Tu K N. Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples [J]. J. Appl. Phys., 2005, 97: 063514

[21] Conrad H. Effects of electric current on solid state phase transformations in metals Mater [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2000, 287: 227

[22] Tu K N. Electromigration in stress thin films [J]. Phys. Rev. B, 1992, 45: 1409

[23] Kumar P, Howarth J, Dutta I. Electric current induced flow of liquid metals: Mechanism and substrate-surface effects [J]. J. Appl. Phys., 2014, 115: 044915

[24] Paoletti A, Vicentini M. Diffusion in a liquid Indium-Tin alloy at the eutectic concentration [J]. J. Appl. Phys., 1961, 32: 22

[25] Morando C, Fornaro O, Garbelliini O, et al. Thermal properties of Sn-based solder alloys [J]. J. Mater. Sci. - Mater. Electron., 2014, 25: 3440

[26] Bergman C, Komarek K L. Heat capacity of liquid alloy [J]. Calphad, 1985, 9: 1

[27] Smolin M D, Frantsevich I N. Application of the method of electric transport to the study of metals and alloys [J]. Sov. Phys-Sol., 1962, 3: 1536

